



BIULETYN
Wydziału Farmaceutycznego
Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego

Biul. Wydz. Farm. WUM, 2014, 2, 7-15
<http://biuletynfarmacji.wum.edu.pl/>

OPTIMALIZACJA ODZYSKU KADMU W PROCESIE EKSTRAKЦИИ DO FAZY STAŁEJ NA POLIMERZE ZE ŚLADEM JONOWYM

Anna Machowska

Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Zakład Bioanalizy i Analizy Leków
Wydział Farmaceutyczny, Warszawski Uniwersytet Medyczny, ul. Banacha 1, 02-097 Warszawa

Tel. +48 791 964 857, e-mail: anna.machowska@o2.pl

Otrzymano 02.06.2014, zaakceptowany 13.08.2014, zamieszczony 14.10.2014

STRESZCZENIE

Kadm jest niezwykle toksycznym metalem. Spożywany w niewielkich ilościach wraz z wodą pitną powoduje uszkodzenia nerek, rozedmę płuc oraz zaburzenia czynności pozostałych narządów, m.in. wątroby, jelit, śledziony. Długotrwała ekspozycja na niskie stężenia tego metalu powoduje odwapnienie kości. Ze względu na dużą toksyczność prowadzony jest monitoring środowiska pod kątem skażenia kadmem. W oznaczaniu stężenia kadmu w próbkach środowiskowych wykorzystywane są metody spektroskopowe, które niejednokrotnie wymagają zatężenia próbki przed wykonaniem oznaczenia. W powyższym celu często przeprowadza się ekstrakcję do fazy stałej. Jednakże warunkiem jej powodzenia jest wystarczająca selektywność adsorbentów ekstrakcyjnych. Polimery ze śladem jonowym mogą zapewnić selektywność adsorpcji oraz zadowalające odzielenie próbki od interferujących składników. W niniejszej pracy kopolimer 1-allilo-2-tiomocznika i dimetakrylanu glikolu etylenowego drukowany jonami kadmu został zastosowany jako sorbent w procesie ekstrakcji do fazy stałej. W zoptymalizowanym procesie ekstrakcji zbadano odzysk kadmu z roztworów wzorcowych oraz wpływ matrycy środowiskowej (woda mineralna i woda wodociągowa) na odzysk i selektywność ekstrakcji kadmu. Uzyskane wyniki pokazały, że roztwory wodne HNO_3 są w stanie wydajnie eluować kadm z badanej matrycy. Innymi wydajnymi eluentami są: 0,005M EDTA pH 3, 0,005M EDTA pH 4, 0,005M EDTA pH 5 i NaOH pH 8.

SŁOWA KLUCZOWE: polimery ze śladem jonowym, kadm, ekstrakcja do fazy stałej, spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF CADMIUM (II) RECOVERY IN SOLID PHASE EXTRACTION PROCESS WITH ION-IMPRINTED POLYMER AS THE SORBENT

Cadmium is an extremely toxic metal. The ingestion of even small amounts of cadmium in drinking water causes kidney damage, pulmonary emphysema and dysfunction of other organs, including liver, intestine and spleen. Long-term exposure to low cadmium concentrations causes bone decalcification. Because of the high toxicity, environmental contamination by cadmium is monitored. Cadmium concentrations in environmental samples are determined by spectroscopic methods, which often require sample preconcentration prior to assay. This is typically achieved by solid-phase extraction. A prerequisite for successful solid-phase extraction is a sufficient selectivity of extraction adsorbents. Ion-imprinted polymers can provide adsorption selectivity and a satisfactory separation of the sample from interfering components. In this paper, the copolymer of 1-allyl-2-thiourea and ethylene glycol dimethacrylate imprinted towards cadmium (II) ions was used as a sorbent in the solid-phase extraction process. In an optimized extraction process, cadmium recovery from standard solutions and selectivity of extraction from environmental samples (mineral water and tap water) were investigated. The results demonstrated that aqueous solutions of HNO_3 efficiently elute cadmium from tested matrix. Other effective eluents include 0.005M EDTA, pH 3, 0.005M EDTA, pH 4, 0.005M EDTA, pH 5, and NaOH, pH 8.

KEYWORDS: ion-imprinted polymers, cadmium, solid-phase extraction, inductively coupled plasma mass spectrometry

1. Wstęp

1.1. Źródła zanieczyszczenia środowiska kadmem

Kadm jest pierwiastkiem odkrytym w 1817 roku przez niemieckiego chemika Friedricha Stromeyera w popiołach powstałych w procesie pozyskiwania węgla cynku. Wykorzystywany był już od dawna, np. jako żółty barwnik w obrazach Vincenta Van Gogha, w bateriach niklowo-

kadmowych wynalezionych przez Thomasa A. Edisona oraz jako substytut cyny podczas I Wojny Światowej, a na początku lat 90. XX w. w amalgamatach dentystycznych [1-3]. Kadm doczekał się miana „metal dwudziestego wieku”, nie ze względu na duże znaczenie użytkowe, lecz z powodu uznania tego metalu za czynnik skażenia środowiska o znaczeniu międzynarodowym [4].

Według analizy przeprowadzonej przez *Agency for Toxic Substances and Diseases Registry* w Stanach Zjednoczonych, do środowiska uwalniana jest ilość 25 000 - 30 000 ton kadmu rocznie. Blisko połowa emisji jest skutkiem zachodzących procesów naturalnych, takich jak wietrzenie skał, erupcja wulkanów czy pożary lasów.

Natomiast działalność antropogeniczna, a przede wszystkim wydobywanie węgla i paliw kopalnych, łączy się z uwalnianiem do atmosfery, hydrosfery i gleby dodatkowych 8 000-10 000 ton kadmu rocznie [5,6]. W krajach Unii Europejskiej szacowana ilość kadmu dostająca się rocznie do atmosfery wynosi ok. 28 ton (tylko w wyniku procesów spalania olejów i odpadów) oraz 21 ton (spalanie węgla) [5].

1.2. Występowanie kadmu w środowisku naturalnym

W glebach Polski średnie stężenie kadmu nie przekracza 0,5 ppm (Ryc. 1). Jedynie Polska południowa stanowi obszar występowania gleb o podwyższonych zawartościach tego metalu (>1 ppm), ponieważ w tych rejonach znajdują się gleby cięższe, gliniaste, które silniej wiążą metale w kompleksach sorpcyjnych. Najwyższe stężenia kadmu, (powyżej 1 ppm) odnotowano w glebach Górnego Śląska, gdzie aż 53,6% gleb rolniczych zawiera od 1 do 5 ppm tego pierwiastka. Gleby toksyczne, zawierające powyżej 5 ppm kadmu, stanowią tam 8,6%. Tak wysoka zawartość kadmu na tym obszarze ma charakter zanieczyszczeń antropogenicznych, spowodowanych działalnością górniczą i hutniczą [7]. Kontaminacja gleb spowodowana jest również używaniem nawozów fosforanowych, bogatych w kadm [8].

Wysokie stężenia kadmu odnotowano także w glebach doliny Odry (Ryc. 2). Jest to anomalia, ponieważ na tle terenów o niskich zawartościach kadmu (< 0,5 ppm) wyróżniają

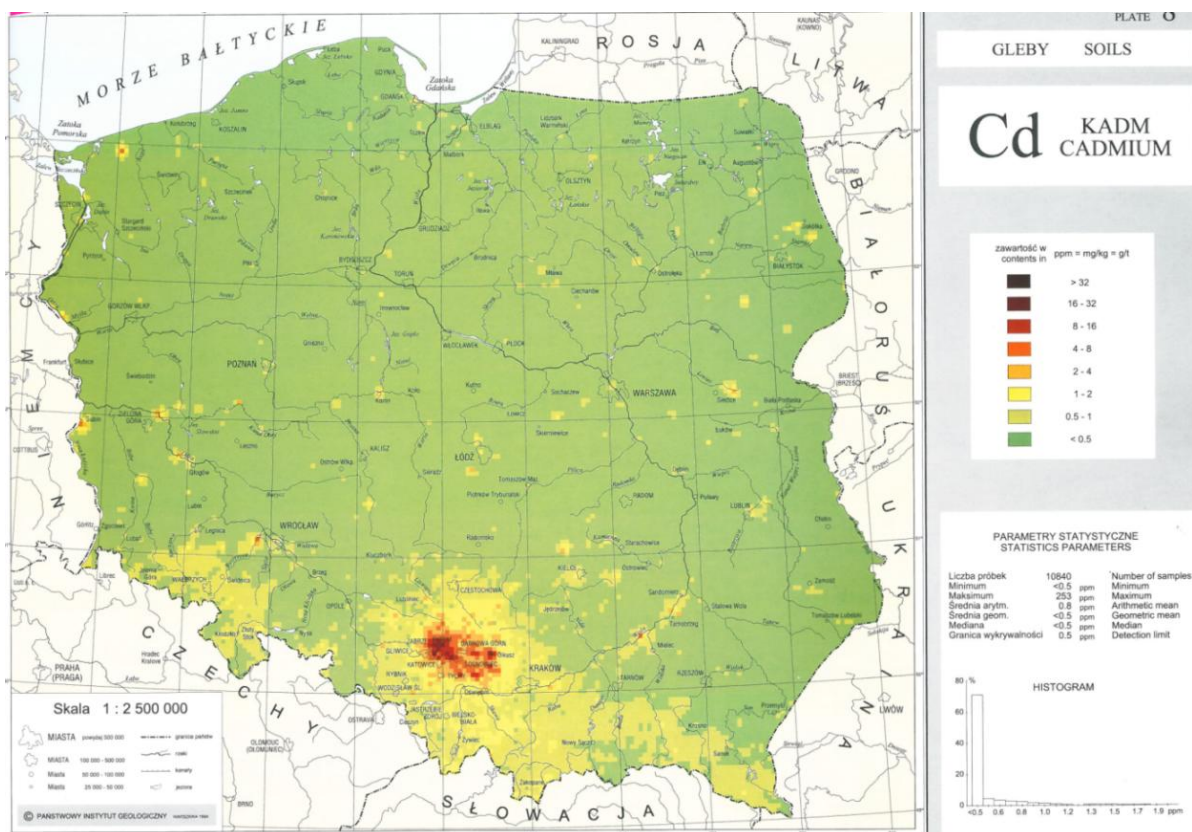
się obszary, na których stężenie kadmu przekracza 4 ppm. Główną przyczyną tego zjawiska jest występowanie na tym terenie gleb organicznych, m.in. torfowych, które stanowią dogodne medium dla koncentracji kadmu niesionego z południa kraju przez zanieczyszczone wody Odry [9].

W przeważającej części gleb w Warszawie stężenie kadmu wynosi od 0,3 do 5 ppm. Dla porównania, gleby miejskie Krakowa zawierają większe ilości kadmu, od 0,5 do 27,3 ppm [7]. Wyższe stężenia kadmu na tych obszarach, w stosunku do średnich stężeń kadmu w glebach Polski, spowodowane są zwiększoną emisją zanieczyszczeń przemysłowych i komunikacyjnych na obszarach miejskich. W Warszawie w miejscach najbardziej uprzemysłowionych zawartość kadmu w glebie może dochodzić do 41 ppm.

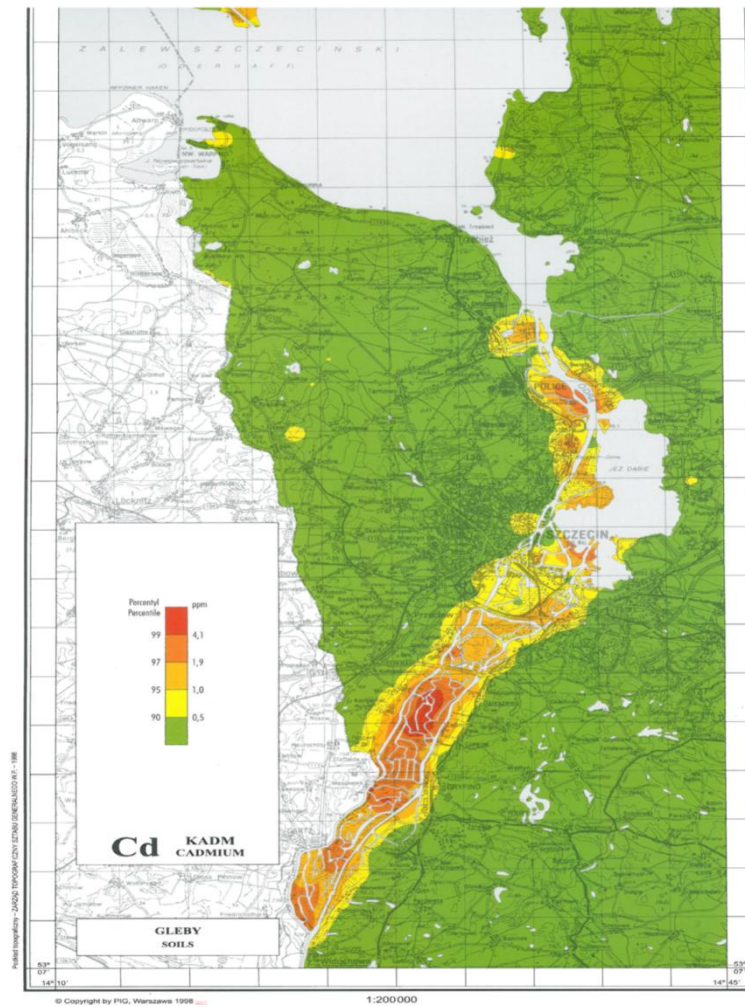
Jeśli chodzi o skalę globalną, do najbardziej skażonych należą gleby Japonii, gdzie stężenia kadmu osiągają wartość 69 ppm [10].

W wodach powierzchniowych Polski stężenie kadmu wynosi poniżej 0,003 ppm. Jedynie niektóre wody na obszarze Górnego Śląska wykazują zawartości przekraczające tę granicę (Ryc. 3) [7].

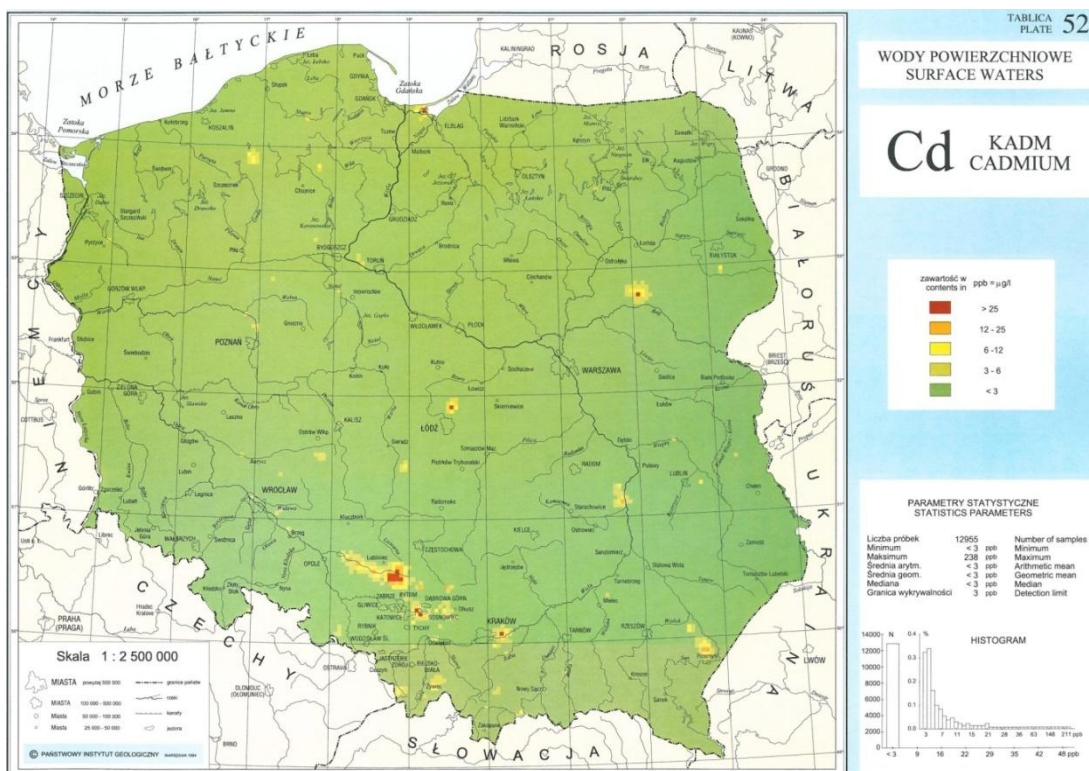
W okolicach Warszawy najbardziej zanieczyszczone kadmem są dopływy Utraty i Jeziorki. Stężenie kadmu w wodzie na tym terenie wynosi około 100 ppm, jednak w 1990 r. w jednym z dopływów Jeziorki wynosiło ono 1100 ppm. Przyczyną znacznego zanieczyszczenia wody była obecność na tym terenie zakładów rzemieślniczych. W osadach wodnych najwyższe stężenia metali obserwuje się na peryferiach Warszawy oraz w podwarszawskich miejscowościach pozbawionych centralnej kanalizacji, które znajdują się w bliskim otoczeniu zakładów przemysłowych [11].



Ryc. 1. Mapa zawartości kadmu w glebach Polski [7]. Przedruk (z modyfikacjami) za zgodą Wydawnictwa Państwowego Instytutu Geologicznego.



Ryc. 2. Mapa zawartości kadmu w dolinie Odry [9]. Przedruk (z modyfikacjami) za zgodą Wydawnictwa Państwowego Instytutu Geologicznego.



Ryc. 3. Mapa zawartości kadmu w wodach powierzchniowych Polski [7]. Przedruk (z modyfikacjami) za zgodą Wydawnictwa Państwowego Instytutu Geologicznego.

Globalne zbiorniki wodne zawierają do 0,001 ppm kadmu [10,12]. W wodach rzecznych znajduje się więcej kadmu (ok. 0,0002 ppm) niż w morskich (ok. 0,0001 ppm). W silnie zanieczyszczonych zbiornikach wodnych kadm występuje w postaci kationowej. Tworzy związki kompleksowe z polifosforanami pochodzącymi ze ścieków, w ten sposób kumulując się w osadach dennych zbiorników wodnych i rzek. Ponadto, jest stale obecny w roślinach wodnych oraz tkankach skorupiaków i ryb.

W Polsce dopuszczalne stężenie kadmu w wodzie pitnej wynosi 0,005 ppm [10].

Kadm przedostaje się do wody pitnej nie tylko z gleb zanieczyszczonych nawozami mineralnymi używanymi w rolnictwie, ale w dużej mierze z rur cynkowych oraz zawierających kadm stopów lutowanych, stanowiących element podgrzewaczy wody, chłodnic i kranów [12]. Ten fakt został podkreślony w Wytycznych WHO z 2011 r. w sprawie jakości wody pitnej.

1.3. Toksyczność kadmu

Z danych literaturowych wynika, iż długotrwałe dostarczanie do organizmu niewielkich ilości kadmu wraz z wodą i pokarmem może przyczynić się do uszkodzenia nerek oraz rozedmy płuc. Narządem najbardziej narażonym na toksyczne działanie kadmu jest nerka, lecz w warunkach krótkiej ekspozycji na wysokie stężenia kadmu uszkodzeniu ulegają płuca. Pierwsze objawy przewlekłego zatrucia, takie jak ogólne osłabienie, suchość w jamie ustnej, metaliczny posmak czy brak łaknienia, pojawiają się dopiero po pewnym czasie (około roku). Charakterystycznym objawem przewlekłego zatrucia jest obecność żółtego rąbka kadmowego u nasady zębów [10,13,14].

Jeśli ekspozycja na kadm ma charakter chroniczny, w pierwszej kolejności uszkodzeniu ulegają nerki i wątroba, które stanowią magazyn kadmu na okres od 10 do 35 lat (biologiczny okres półtrwania kadmu) [12]. Na skutek toksycznego działania kadmu zaburzone zostają także czynności innych narządów, m.in. jelit, śledziony i serca, co prawdopodobnie wiąże się z indukcją reakcji zapalnej.

Mechanizm indukowania przez kadm reakcji zapalnej jest złożony. Kadm wpływa m.in. na metabolizm fosfolipidów. Hamuje syntezę acetylo-CoA, co prowadzi do gromadzenia się w komórkach kwasu arachidonowego oraz jego metabolitów i wywołuje stan zapalny. Kadm zaburza również przepływ elektronów w łańcuchu oddechowym, co skutkuje wzrostem stężenia wolnych rodników tlenowych (RFT). Wzrost RFT w komórkach przyczynia się do peroksydacji lipidów i tworzenia blaszek miażdżycowych, utleniania białek oraz uszkodzeń DNA. Uszkodzenia materiału genetycznego komórek powodują mutacje, apoptozę, a także indukują proces karcynogenezy [5,10,15].

Na skutek toksycznego działania kadmu upośledzone zostają również funkcje rozrodcze, pojawia się niepłodność oraz zwiększa się częstość występowania nowotworów, zwłaszcza nerek i gruczołu krokowego. Zaobserwowano również niedokrwiłość niedobarwliwą i inne zaburzenia w układzie krwionośnym [10,13,14].

Zwrócono także uwagę na miażdżycorodny wpływ kadmu na naczynia krwionośne. Przyczyną tego działania jest prozapalny wpływ kadmu na śródbłonek oraz komórki mięśniówki gładkiej naczyń, co stanowi jeden z mechanizmów patogenezы miażdżycy [10,15].

Kadm przyczynia się również do występowania patologicznych zmian w układzie kostnym [10,13,14]. To działa-

nie spowodowane jest niekorzystnym wpływem kadmu na metabolizm wapnia i fosforu w kościach, ponieważ metal ten kumuluje się w komórkach kanalików proksymalnego nerek, hamując ich czynność. W powyższy sposób zmniejszona zostaje wydajność przemiany 25-hydroksycholekalcyferolu do 1,25-dihydrocholekalcyferolu, a w konsekwencji zmniejsza się wchłanianie wapnia i następnie mineralizacja kości [13].

Przykładem toksycznego wpływu kadmu na układ kostny jest choroba „itai-itai” („ouch-ouch”). Chorobę tę rozpoznano w 1964 r. w prefekturze Toyama (Japonia), gdzie przemysł górniczy istniał blisko 400 lat. Na tym terenie, w dolinie rzeki Jinzu, uprawiano ryż, nawożąc ziemię mułami pochodzącymi ze ścieków zakładów przemysłowych. Stężenie kadmu w ryżu sięgało 1 µg/g (1 ppm), a dobowe spożycie kadmu przez ludzi zamieszkujących te tereny wynosiło ponad 140 µg [14]. Objawami choroby „itai-itai” był silny ból kości i stawów, głównie kręgosłupa i kończyn dolnych, podczas chodzenia oraz tzw. „kaczy chód”. Postępująca w tej chorobie osteoporoza i osteomalacja prowadziła do wielokrotnych złamań i zniekształceń kości, co powodowało unieruchomienie chorego i często, wraz z uszkodzeniem nerek, było przyczyną zgonów. Choroba ta występowała głównie u kobiet po 50. roku życia [14,16], gdyż w tym wieku u osób stale narażonych na kadm osiągane jest jego maksymalne stężenie w ustroju [8].

Wydawać by się mogło, że epidemia choroby „itai-itai” w latach 60 XX w. zwróciła większą uwagę na problem zanieczyszczenia wód pitnych kadmem i w konsekwencji spowodowała jego wyeliminowanie. Jednak problem ten nadal istnieje, zwłaszcza w krajach rozwijających się. Na obszarach tych krajów zawartość kadmu w wodach pitnych przekracza dopuszczalny przez WHO, EPA i EU limit 5 ppb [17]. Sytuacją coraz częściej porównywaną z epidemią choroby „itai-itai” jest wzrost liczby przewlekłych chorób nerek u pacjentów zamieszkujących Sri Lankę, gdzie sytuacja ekonomiczna zmusza ludność do czerpania wody z naturalnych źródeł. Badania wykazały, iż woda na tym obszarze zawiera wysokie stężenia kadmu, a jej codzienne spożywanie skutkuje uszkodzeniem nerek [18-21].

1.4. Ekstrakcja i oznaczanie kadmu w próbkach środowiskowych

Ze względu na dużą toksyczność kadmu większość krajów na świecie prowadzi monitoring stężenia tego pierwiastka w środowisku. Z tego powodu istnieje zapotrzebowanie na tanie i dokładne metody jego analizy w próbkach środowiskowych. W analizie śladowej kadmu wykorzystywane są metody spektroskopowe, takie jak AAS, FAAS, ICP-MS. Jednak niektóre z nich, np. FAAS, są niewystarczająco czułe i mają wysokie limity detekcji, co często uniemożliwia oznaczanie niskich stężeń tego metalu w próbkach. Problem stanowią także interferencje składników matrycy, co może doprowadzić do otrzymywania fałszywych wyników.

Ze względu na powyższe problemy często zachodzi potrzeba wcześniejszego oczyszczenia próbki od matrycy, a czasami także zateżenia jej przed wykonaniem oznaczenia.

Odpowiednią techniką izolacji wybranych analitów jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE) [22-24]. Popularność metody związana jest z jej zaletami: selektywną adsorpcją analitu, ilościową desorpcją, możliwością analizy bardzo małych stężeń substancji, powtarzalną wydajnością odzysku,

możliwością wymycia zanieczyszczeń, krótkim czasem analizy oraz niskimi kosztami procesu [25-28].

W SPE dużą rolę odgrywa rodzaj zastosowanego wypełnienia kolumny, które powinno charakteryzować się selektywnością rozdzielenia oznaczanego związku od innych składników próbki. Handlowe złoża zawierają adsorbenty o niskiej selektywności. Złoża takie jak żel krzemionkowy, chitozan, czy kopolimery styrenu i diwinylobenzenu, adsorbują całe grupy związków o podobnych właściwościach fizykochemicznych.

Przewagę nad powyższymi adsorbentami mają polimery ze śladem molekularnym. Ich zastosowanie w procesie SPE umożliwia selektywne związanie na sorbencie wybranego analitu i wymycie go przy pomocy odpowiednio dobranego eluentu. Powyższe cechy stanowią istotną zaletę, gdyż oznaczany związek najczęściej występuje w środowisku w bardzo niskim stężeniu, a często przy współobecności innych pierwiastków, co zwykle uniemożliwia jego oznaczenie bez wcześniejszego selektywnego zateżenia próbki.

Polimery ze śladem molekularnym sprawdzają się doskonale jako materiał adsorpcyjny w kolumnach do SPE, gdyż odznaczają się fizyczną i chemiczną stabilnością zarówno w rozpuszczalnikach nieorganicznych, jak i organicznych oraz w obecności kationów i anionów, a także stabilnością w szerokim zakresie pH i temperatury, co daje możliwość oczyszczenia i ponownego wykorzystania kolumny [29-33].

2. Część eksperymentalna

Celem badań było opracowanie nowej procedury SPE przy użyciu polimeru ze śladem jonowym jako sorbenta, optymalizacja warunków ekstrakcji (a w szczególności elucji) oraz zbadanie wpływu matrycy rzeczywistej na proces SPE.

W uzasadnieniu podjęcia badań należy stwierdzić, że kadm jest niezwykle toksycznym pierwiastkiem, dlatego bardzo istotne jest monitorowanie zanieczyszczenia środowiska (w szczególności wody pitnej) tym metalem. Związane jest to z potrzebą opracowywania nowych, wolnych od interferencji metod oznaczania stężenia kadmu w próbkach środowiskowych.

2.1. Aparatura

Analizy wykonano przy użyciu spektrometru masowego z plazmą indukcyjnie sprzężoną (Thermo Electron Merlin M 100, Niemcy). Proces SPE przeprowadzono w kolumnach o pojemności 1 ml (Chromabond, Niemcy) przy użyciu komory do SPE (Supelco, Stany Zjednoczone) połączonej z pompą próżniową Vacuum Pumping Unit (Vacuubrand, Niemcy). Pomiary pH wykonano pH-metrem (Hanna, Stany Zjednoczone). Wszystkie analizy metodą ICP-MS przeprowadzono na University of Central Lancashire w Preston, w Wielkiej Brytanii.

2.2. Odczynniki

Kadm ze szkła laboratoryjnego usunięto przy użyciu 20% wodnego roztworu HNO_3 , a następnie przepłukano je wodą ultraczystą. Procedura usuwania kadmu ze szkła została pozyskana z Zakładu Bioanalizy i Analizy Leków Wydziału Farmaceutycznego WUM.

Wszystkie odczynniki były o odpowiednim stopniu czystości do analizy ICP-MS. Do przygotowywania roztworów wzorcowych oraz rozcieńczania przy części analiz używano

wody redestylowanej oraz ultraczystej (Nanopure Barnstead, Stany Zjednoczone). Roztwór pomocniczy 1% wodnego HNO_3 przygotowano odpowiednio rozcieńczając 70% HNO_3 (do analizy śladowej, Fisher Chemical, Niemcy). Ponadto do wykonania analiz użyto: roztworu wzorcowego $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu 1000 mg/l (Fisher Chemical, Niemcy), EDTA (Fisons, Wielka Brytania), 97% NaOH (Alfa Aesar, Niemcy), tiomocznika (Merck, Niemcy), wzorca wielopierwiastkowego do ICP-MS: Ag, Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, In, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V, Zn o stężeniu 10 mg/l i Ca, Fe, Na, K o stężeniu 100 mg/l, w rozcieńczonym kwasie azotowym (Fluka, Niemcy). Gazem nośnym używanym w analizach ICP-MS był argon 99,999%.

2.3. Materiały i metody

Sorbentem użytym w badaniach był polimer ze śladem jonowym kadmu. Był to kopolimer 1-allilo-2-tiomocznika i dimetakrylanu glikolu etylenowego, który nie był nigdy wcześniej opisany jako adsorbent w kolumnach do SPE.

Polimer ze śladem jonowym kadmu został zsyntetyzowany metodą polimeryzacji w bloku, z termiczną inicjacją procesu wolnorodnikowego. Jako monomer funkcyjny został użyty 1-allilo-2-tiomocznik 98% (Aldrich, Niemcy). Wykorzystane w procesie syntezy polimeru ze śladem jonowym kadmu reagenty oraz ich ilości zostały zoptymalizowane uprzednio w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Farmaceutycznego WUM [34].

Do badań wykorzystano również próbki wody mineralnej Buxton (Nestle Waters, Wielka Brytania), z kranu (Preston, Wielka Brytania) i wodę ultraczystą.

Oznaczanie kadmu wykonano techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS), wykorzystując metodę krzywej wzorcowej. Przed każdym pomiarem była wykonana krzywa 8-punktowa o $R \geq 0,998$. Granica wykrywalności (LOD) wynosiła 0,003 ppb, a granica oznaczalności (LOQ) wynosiła 0,01 ppb. Pozostałe parametry oznaczeń przedstawia Tabela 1.

Przed przystąpieniem do oznaczenia zawartości kadmu w analizowanych próbkach metodą ICP-MS, dokonano izolacji kadmu na adsorbencie polimerowym. W celu izolacji kadmu, przygotowano kolumny ($n = 3$) umieszczając w każdej z nich średnio $30,1 \pm 0,3$ mg czystego, wolnego od kadmu (zawierającego < 1 ppb Cd^{2+}) złoża polimerowego. Kolejne etapy ekstrakcji kadmu metodą SPE wykonywano na trzech kolumnach jednocześnie, utrzymując czas przepływu próbki 0,5-1,0 ml/min. Kolumny kondycjonowano trzykrotnie używając każdorazowo 1 ml wodnego roztworu HNO_3 o pH 4. Następnie na każdą kolumnę nakładano 0,05 ml roztworu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu 10 ppb przy pH 4, po czym kolumny przemywano 1 ml wody ultraczystej. Elucji dokonano używając jednomililitrowych porcji testowanego eluentu (0,005M EDTA pH 3; 0,005M EDTA pH 4; 0,005M EDTA pH 5; 2% HNO_3 ; 4% HNO_3 ; 3% tiomocznik w 1% HNO_3 ; 3% tiomocznik w 4% HNO_3 ; 5% tiomocznik w 1% HNO_3 ; NaOH rozcieńczony do wartości pH 8). W ten sposób zbadano wpływ zastosowanego eluentu na odzysk kadmu z analizowanego roztworu.

Analizę wpływu matrycy środowiskowej na odzysk i selektywność ekstrakcji jonów kadmu z badanych próbek wody, fortyfikowanych kadmem, przeprowadzono kondycjonując trzykrotnie kolumnę 1 ml wodnego roztworu HNO_3 przy pH 4. Na każdą kolumnę nakładano po 0,05 ml analizowanej próbki wody fortyfikowanej jednym z analizowanych stężeń kadmu (2 lub 5 ppb), przy pH 4. Kolumny

przemywano 1 ml wody ultraczystej. Elucji dokonywano przy użyciu 1 ml 4% wodnego roztworu HNO_3 . Podczas eksperymentu oznaczano również jony interferujące w analizach spektrofotometrycznych (Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}).

Po każdej analizie kolumny przemywano trzykrotnie 20 ml 1% wodnego roztworu HNO_3 , w celu usunięcia pozostałości kadmu i przygotowania kolumny do kolejnej analizy.

Tabela 1. Warunki pomiaru dla spektrometru ICP-MS.

Parametr	Wartość
Moc plazmy [W]	1200
Rodzaj gazu plazmowego	Ar
Przepływ gazu plazmowego [L/min]	13,02
Przepływ gazu pomocniczego [L/min]	0,80
Przepływ gazu rozpylającego [L/min]	0,76
Rozdzielczość [amu]	0,2
Czas zatrzymania [ms]	300
Liczba przemiatań	100
Liczba powtórzeń	3

3. Wyniki i dyskusja

Istotą procesu ekstrakcji do fazy stałej jest całkowita i selektywna adsorpcja wybranego analitu (np. jonu) oraz jego ilościowa desorpcja. W wyniku tego procesu otrzymujemy zatężony roztwór badanej próbki środowiskowej niezawierający interferujących jonów. Ponieważ selektywność komercyjnie dostępnych sorbentów jest niewystarczająca, istnieje zapotrzebowanie na poszukiwanie nowych wydajniejszych złóż o lepszych parametrach rozdzielenia. Nowe materiały sorpcyjne muszą być starannie zbadane, a optymalizacja procesu ekstrakcji jest krytycznym momentem prac, gdyż decyduje o przydatności złoża. Istotnym etapem w optymalizacji ekstrakcji jest elucja, która powinna być ilościowa. Jednakże całościowe wyeluwowanie analitu przysparza wiele trudności, głównie z uwagi na silne wiązania między analitem a grupami funkcyjnymi złoża. Uzasadnionym celem badawczym jest zatem poszukiwanie eluentu, który zapewni wydajną elucję zaadsorbowanego na złożu analitu w możliwie małej objętości.

W przypadku złóż używanych do ekstrakcji kadmu najczęściej stosowanym eluentem jest 1% wodny roztwór HNO_3 . Charakteryzuje się on ilościową elucją analitu z komercyjnych wypełnień stosowanych powszechnie w SPE. Niektórzy autorzy stosowali także jako eluent 1% wodny roztwór HCl uzyskując przy tym wysoki odzysk kadmu z analizowanego roztworu. Zhai i wsp. w pracy mającej na celu porównanie parametrów elucyjnych 1% wodnego roztworu HNO_3 i 1% wodnego roztworu HCl w ilościowej desorpcji kadmu z matrycy polimerowej (do syntezy której użyto (2Z)-N,N'-bis(2-aminoetylo)but-2-en-diamidu, jako monomeru funkcyjnego), zbadali wpływ stężenia obu eluentów. Autorzy udowodnili, że zarówno 1% wodny roztwór HNO_3 , jak i 1% wodny roztwór HCl , w objętości 5 ml, pozwalają na uzyskanie 95% odzysku kadmu z analizowanego roztworu [35].

Jednakże w innych pracach obserwowane było zmniejszenie odzysku kadmu (z 90 do 85%) podczas stosowania wodnego roztworu 1% HCl zamiast 1% HNO_3 , co prawdopodobnie związane było z charakterem badanego sorbenta [17,36]. Z uwagi na badanie sorbenta, który jest kopolimerem 1-allilo-2-tiomocznika i dimetakrylanu glikolu etyle-

nowego, w tej pracy ograniczyłam się do zbadania wyłącznie wpływu roztworów wodnych HNO_3 . Wyniki eksperymentów wykazały, iż odzysk kadmu był ilościowy.

Istotny wpływ na wydajność elucji ma stężenie stosowanego wodnego roztworu eluenta. Senkal i wsp. sprawdzili wpływ stężenia 2-7% wodnego roztworu HNO_3 na wydajność elucji kadmu na sorbencie, do którego syntezy jako monomeru funkcyjnego użyto sulfonolotiomocznika [17]. Autorzy doszli do wniosku, że najwyższy odzysk (90%) uzyskuje się stosując jako eluent 7% wodny roztwór HNO_3 o objętości 3 ml.

W niniejszej pracy jako eluenty testowano 2% i 4% wodne roztwory HNO_3 . Z uwagi na możliwość hydrolizy sorbenta polimerowego, zaniechano badania wyższych stężeń wodnych roztworów HNO_3 . Zaobserwowano, iż obydwa stężenia kwasu zapewniały 100% odzysk kadmu z analizowanego roztworu (Tabela 2). Prawdopodobnie przyczyną powyższego zjawiska był wzrost protonacji grup funkcyjnych obecnych w matrycy polimerowej, a pochodzących od monomeru. W konsekwencji osłabieniu uległo oddziaływanie kadm-polimer, co ułatwiło elucję kadmu [36-39].

Podobne obserwacje mieli Gawin i wsp., którzy porównali zastosowanie wodnych roztworów HNO_3 i HCl w stężeniu od 0,1-2% na wydajność elucji kadmu na sorbencie, do którego syntezy użyli jako monomeru funkcyjnego pochodnej 4-winylopirydyny. Autorzy zauważyli, że zarówno rodzaj kwasu, jak i zwiększenie jego stężenia do 2%, nie mają wpływu na wydajność elucji [40].

Dobór eluenta powinien być zoptymalizowany do testowanej matrycy polimerowej. W literaturze brak jest wystarczającej liczby danych na temat stopnia odzysku kadmu, gdy stosuje się inne, niż te o charakterze kwasowym, układy eluujujące. W związku z tym uzasadnione było zbadanie wpływu innych eluentów na odzysk kadmu z matrycy kopolimeru 1-allilo-2-tiomocznika i dimetakrylanu glikolu etylenowego.

W pracy przebadano wpływ tiomocznika o stężeniu 3% w 1% i 4% wodnym roztworze HNO_3 oraz 5% w 1% wodnym roztworze HNO_3 . Stężenia tiomocznika wybrano w oparciu o dane literaturowe [41,42].

Fathi i wsp. opisali użycie roztworów 1-5% tiomocznika w celu elucji jonów srebra. Odzysk jonów srebra wynosił 97% w tym zakresie stężeń. Autorzy zaznaczyli również, iż efektywność elucji wzrasta w środowisku kwasowym. Najwyższy odzysk (98,8%) uzyskali przy użyciu 0,5% wodnego roztworu HNO_3 [41].

Opisywano też stosowanie 2,5% roztworu tiomocznika w 1% wodnym roztworze HNO_3 w celu elucji jonów rtęci [42]. Najefektywniejszą elucję jonów rtęci obserwowano przy użyciu 2,5% roztworu tiomocznika w 1% wodnym roztworze HNO_3 , a dalszy wzrost stężenia roztworu tiomocznika nie wpływał na efektywność elucji.

W niniejszej pracy najwyższy odzysk kadmu uzyskano przy użyciu 3% tiomocznika w 1% wodnym roztworze HNO_3 . Dalszy wzrost stężenia zarówno tiomocznika, jak i HNO_3 , powodował spadek odzysku kadmu (Tabela 2). Wyniki badań wskazują, że tiomocznik okazał się słabszym eluentem niż 2% i 4% wodny roztwór HNO_3 . W związku z tym postanowiono przebadać też inne eluenty. Powszechnie znane są dobre właściwości desorpcyjne roztworów kwasu (etylenodiamino)tetraoctowego (EDTA). Wielu autorów podkreślało, iż EDTA tworzy stabilne kompleksy z jonami metali przejściowych, co ułatwia ich desorpcję.

Liu i wsp. zastosowali 0,1 M EDTA, pH 7, do usunięcia kadmu użytego w syntezie polimeru ze śladem jonowym. Roztwór 0,1 M EDTA wykorzystali również w celu elucji jonów kadmu, zaadsorbowanych na złożu polimerowym. Autorzy uzyskali 95% odzysk kadmu wówczas, gdy stosowany był 0,1 M EDTA w objętości 8 ml [37].

W niniejszej pracy przetestowano 0,005 M roztwory EDTA przy pH 3, 4, i 5, które przez niektórych autorów opisywane były jako wydajne eluenty. Autorzy stwierdzili, że zdolność do desorpcji jonów przez EDTA zależy od rodzaju jonu, pH i stężenia roztworu EDTA. Wpływ tych układów eluujących przebadali Farha i wsp., którzy eluowali jony ołowiu zaadsorbowane na żywicy jonowymiennej stosując 0,005 M EDTA. Dla elucji jonów ołowiu optymalne okazało się pH 4,0-4,5 [43].

Jony ołowiu są skutecznie eluowane za pomocą EDTA, a promień jonowy ołowiu zbliżony jest do promienia jonowego kadmu, oraz jony te posiadają ten sam ładunek. W związku z tym uzasadnionym wydawało się zbadanie wpływu 0,005 M roztworu EDTA przy pH 3-5 na odzysk jonów kadmu. Niższe wartości pH nie były brane pod uwagę ze względu na trudności w rozpuszczeniu EDTA. Wszystkie badane roztwory EDTA zapewniały wysoki odzysk kadmu z analizowanego roztworu, porównywalny do tego uzyskanego przy pomocy 2% i 4% wodnego roztworu HNO₃ (Tabela 2).

Ostatnim testowanym eluentem był wodny roztwór NaOH przy pH 8. Eluent ten wybrano w oparciu o analizę danych literaturowych. Liczni autorzy opisywali bowiem spadek stopnia adsorpcji jonów kadmu na badanych polimerach powyżej wartości pH 6. Buhani i wsp. zastosowali metodę tworzenia śladu kadmu na powierzchni żelu krzemionkowego z wbudowanymi grupami tiolowymi. Autorzy zauważyli, że przy pH powyżej 6 nastąpiło osłabienie adsorpcji, gdyż jony kadmu zaczęły się wytrącać w obecności wysokiego stężenia jonów OH⁻ [44].

W niniejszej pracy podjęto próbę elucji kadmu z badanej matrycy polimerowej przy pH 8, gdyż, jak wynika z danych literaturowych, przy wyższych wartościach pH zmniejsza się protonacja grup funkcyjnych pochodzących od monomeru. W efekcie następuje osłabienie oddziaływań niekowalencyjnych między jonami kadmu a matrycą, co ułatwia jego desorpcję [36-39]. Zastosowany wodny roztwór NaOH o pH 8 okazał się dobrym eluentem, a odzysk wyniósł 100(4)% (Tabela 2).

Tabela 2. Wpływ eluentu na odzysk kadmu z analizowanego roztworu (w %, w nawiasach podano odchylenia standardowe).

Testowany eluent*	Odzysk Cd (%)
0,005M EDTA pH 3	100(4)
0,005M EDTA pH 4	100(4)
0,005M EDTA pH 5	100(4)
2% HNO ₃	100(4)
4% HNO ₃	100(4)
3% tiomocznik w 1% HNO ₃	80(4)
3% tiomocznik w 4% HNO ₃	20(4)
5% tiomocznik w 1% HNO ₃	40(4)
NaOH, pH 8	100(4)

* wodne roztwory

W celu weryfikacji zoptymalizowanych parametrów elucyjnych na badanym polimerze, w dalszej części badań

zastosowano próbki środowiskowe. Badanie to miało na celu ukazanie praktycznych możliwości wykorzystania nowego sorbenta. W związku z tym, że badania próbki z matrycą środowiskową (dane nieprezentowane) wykazały, że 4% wodny roztwór HNO₃ użyty w objętości 1 ml zapewnił najwyższy odzysk kadmu spośród testowanych eluentów oraz roztwór kwasów jest preferowanym medium w analizach ICP-MS, zastosowano go w ostatnim eksperymencie badającym wpływ matrycy środowiskowej na odzysk kadmu.

Próbki wody fortyfikowano wzrastającymi stężeniami kadmu (2 i 5 ppb). W Tabelach 3 i 4 podano rzeczywiste stężenie kadmu w badanej próbce, wynikające z nakładania na kolumny wypełnionej testowanym sorbentem po 0,05 ml badanego roztworu próbki środowiskowej. Stężenia jonów kadmu równe 2 i 5 ppb wybrano w oparciu o analizę danych literaturowych [37,45]. Dobór zakresu stężeń wynikał też z faktu, iż stężenie 5 ppb stanowi maksymalną według WHO, EPA i EU wartość stężenia kadmu w wodzie pitnej [17]. Wyniki przeprowadzonego eksperymentu pokazały, iż matryce środowiskowe, którymi były woda mineralna i woda z kranu, nie wpłynęły na odzysk kadmu z analizowanego roztworu (Tabele 3 i 4).

Odzysk kadmu wzrastał wraz ze spadkiem stężenia roztworu nakładanego na kolumnę. Wartości odzysku otrzymane dla stężenia 5 ppb, dla wody mineralnej wyniosły 80±4%, a dla wody z kranu 60±4%. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, iż ekstrakcja SPE była selektywna, gdyż za każdym razem eluowano tylko jony kadmu. Można założyć, że analizowane w powyższym eksperymencie jony Co²⁺, Ni²⁺ i Pb²⁺, zostały usunięte na etapie przemycia, co jest zjawiskiem korzystnym, gdyż dzięki temu otrzymano czysty, zatężony roztwór analitu, nie zawierający interferujących pierwiastków. Interferencję obserwowano w przypadku niektórych metod, m.in. spektrofotometrycznych [46,47].

Tabela 3. Wpływ matrycy środowiskowej na odzysk kadmu (woda mineralna Buxton, w %).

	Woda mineralna			
	Cd	Co	Ni	Pb
stężenie początkowe (ppb)	5	0,2	0,9	0,1
odzysk (%)	80(4)	nd*	nd	nd
stężenie początkowe (ppb)	2	0,2	0,9	0,1
odzysk (%)	100(4)	nd	nd	nd

* nd- stężenie w eluacie poniżej granicy wykrywalności (< LOD)

Tabela 4. Wpływ matrycy środowiskowej na odzysk kadmu (woda z kranu, w %).

	Woda z kranu			
	Cd	Co	Ni	Pb
stężenie początkowe (ppb)	5	0,1	5,5	0,1
odzysk (%)	60(4)	nd*	nd	nd
stężenie początkowe (ppb)	2	0,1	5,5	0,1
odzysk (%)	100(4)	nd	nd	nd

* nd- stężenie w eluacie poniżej granicy wykrywalności (< LOD)

4. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań, mających na celu optymalizację odzysku kadmu w procesie ekstrakcji do fazy stałej na sorbencie polimerowym ze śladem jonowym, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- zarówno roztwory wodne HNO₃ jak i NaOH są w stanie wydajnie eluować kadm z badanej matrycy,
- najmniej wydajnymi roztworami eluującymi były wodne roztwory tiomocznika w HNO₃.

Analiza próbki środowiskowej potwierdziła możliwości aplikacyjne nowego sorbenta, będącego kopolimerem 1-allilo-2-tiomocznika i dimetakrylanu glikolu etylenowego, w którym utworzono ślad jonowy w procesie jonowego drukowania.

5. Podziękowania

Prowadzone badania były finansowane w ramach mini-grantu studenckiego WUM o numerze FW24/NM2/13.

Badania były prowadzone w ramach Studenckiego Koła Naukowego „Molekuła” działającego przy Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Farmaceutycznego WUM.

Składam serdeczne podziękowania Pani prof. dr hab. Dorocie Maciejewskiej oraz Panu prof. dr hab. Piotrowi Wroczyńskiemu za pomoc w realizacji badań.

6. Wykaz skrótów

AAS/ASA	- ang. <i>atomic absorption spectrometry</i> - absorpcyjna spektrometria atomowa
ATSDR	- ang. <i>Agency for Toxic Substances and Diseases Registry</i> - Agencja ds. Substancji Toksycznych i Rejestru Chorób.
EDTA	- ang. <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i> - kwas (etylenodiamino) tetraoctowy, kwas edetynowy, kwas wersenowy, komplekson II
EPA	- ang. <i>Environmental Protection Agency</i> - Agencja Ochrony Środowiska
EU	- ang. <i>European Union</i> -Unia Europejska
FAAS	- ang. <i>flame atomic absorption spectrometry</i> - płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa
GUS	- Główny Urząd Statystyczny
ICP-MS	- ang. <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> - spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną
LOD	- ang. <i>limit of detection</i> - granica wykrywalności
LOQ	- ang. <i>limit of quantitation</i> - granica oznaczalności
MISPE	- ang. <i>molecularly imprinted solid-phase extraction</i> - ekstrakcja do fazy stałej, z udziałem polimerów imprintowanych
ppb	- ang. <i>parts per billion</i> (1ppb = 1 ng/ml ; 1 ppb = 1ng/g)
ppm	- ang. <i>parts per million</i> (1ppm = 1µg/ml ; 1ppm = 1mg/kg)
RFT	- reaktywne formy tlenu
SPE	- ang. <i>solid-phase extraction</i> - ekstrakcja do fazy stałej
WHO	- ang. <i>World Health Organization</i> - Światowa Organizacja Zdrowia

7. Bibliografia

1. Ferreira S. L. A., Korn J. B., Lemos V. A., et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determi-

- nation of cadmium using spectrometric techniques. *J. Hazard. Mater.* 2007, 145, 358-367.
2. Tse Sum B. B., Haupt K. Molecularly imprinted polymers: synthetic receptors in bioanalysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010, 398, 2481-2492.
3. URL: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/roc12.pdf>. Cadmium and cadmium compounds. Report on Carcinogens, Twelfth Edition, 18.06.2013.
4. URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>. Agency for Toxic Substances and Diseases Registry U.S. Dep. Of Health, 01.11.2008.
5. Mlynek V., Skoczynska A. The proinflammatory activity of cadmium. *Post. Hig. Med.Dośw.* 2005, 59, 1-8.
6. Labudda M. Biochemical mechanisms of neurotoxicity caused by cadmium. *Rocz. Państw. Zakł. Hig.* 2011, 62, 357-363.
7. Piaseczna A. Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce. s.18, Tablica 8 i 52, Warszawa 2003.
8. WHO Technical Report Series, Evaluation of certain food additives and of the contaminants mercury, lead and cadmium. *FAO Nutr. Meet Rep. Ser.* 1972, 51, 5-32.
9. Lis J. Atlas Geochemiczny Aglomeracji Szczecińskiej 1:200 000, cz. 1, Gleby, osady wodne, wody powierzchniowe. s.10, Warszawa 1998.
10. Czeczot H., Skrzycki M. Cadmium-element completely unnecessary for the organism. *Postepy Higieny Medycyny Doświadczalnej* 2010, 64, 38-49.
11. Lis J. Atlas Geochemiczny Warszawy i okolic 1:100 000, PIŁ. s.7,9,10, Warszawa 1992.
12. URL: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf. Cadmium in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 18.06.2013.
13. Ministerstwo Zdrowia i Opieki Społecznej DZP. Kryteria zdrowotne środowiska- Kadm. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 1996.
14. Seńczuk W. Toksykologia Współczesna, Warszawa 2005.
15. Martynowicz H., Skoczynska A. Wpływ kadmu na funkcję śródbłonna naczyń. *Med. Pracy* 2003, 54, 383-388.
16. Piotrowski J.K. Podstawy toksykologii, WNT, Warszawa 2005.
17. Senkal B.F., Ince M., Yavuz E., Yaman M. The synthesis of new polymeric sorbent and its application in preconcentration of cadmium and lead in water samples. *Talanta* 2007 72, 962-967.
18. Wanigasuriya K., Peiris J. R., Wickremasinghe R. Chronic kidney disease of unknown aetiology in Sri Lanka: is cadmium a likely cause? *BMC Nephrology* 2011, 12, 1-7.
19. Nanayakkara S., Senevirathna S.T., Karunaratne U., Chandrajith R., Harada K.H., Hitomi T., et al. Evidence of tubular damage in the very early stage of chronic kidney disease of uncertain etiology in the North Central Province of Sri Lanka: a cross-sectional study. *Environ. Health Prev. Med.* 2012, 17, 109-117.
20. Bandara J.M., Wijewardena H.V., Bandara Y.M., Jayasooriya R.G., Rajapaksha H. Pollution of River Mahaweli and farmlands under irrigation by cadmium from agricultural inputs leading to a chronic renal failure epidemic among farmers in NCP, Sri Lanka. *Environ. Geochem. Health.* 2011, 33, 439-453.
21. Chandrajith R., Nanayakkara S., Itai K., Aturaliya T.N., Dissanayake C.B., Abeysekera T., et al. Chronic kidney diseases of uncertain etiology (CKDue) in Sri Lanka: geographic distribution and environmental implications. *Environ. Geochem. Health.* 2011, 33, 267-278.
22. Efendioglu A., Yagan A. M., Bati B. Preconcentration of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with N,N'-bis(o-vanillinidene)-ethylenediamine and their determination by FAAS in water samples. *Anal. Sci.* 2010, 26, 1283-1288.
23. Lee J.M., Boyle E.A., Echevoyen-Sanz Y., Fitzsimmons J.N., Zhang R., Kayser R.A. Analysis of trace metals (Cu, Cd, Pb, and Fe) in seawater using single batch nitilotriacetate resin extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 2011, 686, 93-101.
24. Tuzen M., Parlar K., Soyak M. Enrichment/separation of cadmium(II) and lead(II) in environmental samples by solid phase extraction. *J. Hazard. Mater.* 2005, 121, 79-87.

25. Pichon V., Chapuis-Hugon F. Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants-a review. *Anal. Chim. Acta* 2008, 622, 48-61.
26. Allender C.J., Richardson C., Woodhouse B., Heard C.M., Brain K.R. Pharmaceutical applications for molecularly imprinted polymers. *Int. J. Pharm.* 2000, 195, 39-43.
27. Ou J., Hu L., Li X., Zou H. Determination of phenolic compounds in river water with on-line coupling bisphenol A imprinted monolithic precolumn with high performance liquid chromatography. *Talanta* 2006, 69, 1001-1006.
28. Kubo T., Hosoya K., Watabe Y., Ikegami T., Tanaka N., Sano T., et al. On-column concentration of bisphenol A with one-step removal of humic acids in water. *J. Chromatogr. A* 2003, 987, 389-394.
29. Lanza F., Sellergren B. The application of molecular imprinting technology to solid phase extraction. *Chromatographia* 2001, 53, 599-611.
30. Trikka F.A., Yoshimatsu K., Ye L., Kyriakidis D.A. Molecularly imprinted polymers for histamine recognition in aqueous environment. *Amino Acids* 2012, 21, 1-12.
31. Wulff G. Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers. *Chem. Rev.* 2002 102, 1-27.
32. Qiao F., Sun H., Yan H., Row K. Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction. *Chromatographia* 2006, 64, 625-634.
33. Dong X., Wang W., Ma S., Sun H., Li Y., Guo J. Molecularly imprinted solid-phase extraction of (-)-ephedrine from Chinese Ephedra. *J. Chromatogr. A* 2005, 1070, 125-130.
34. Luliński P., Kalny P., Giebutowicz J., Maciejewska D., Wroczyński P. Polym. Bull. Synthesis and characterization of cadmium(II)-imprinted poly(1-allyl-2-thiourea-co-ethylene glycol dimethacrylate) particles for selective separation, DOI: 10.1007/s00289-014-1151-0
35. Zhai Y., Liu Y., Chang X., Chen S., Huang X. Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. *Anal. Chim. Acta* 2007, 593, 23-28.
36. Segatelli M., Santos V., Presotto A., Yoshida I., Tarley C. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). *React. Funct. Polym.* 2010, 70, 325-333.
37. Liu Y., Chang X., Wang S., Guo Y., Din B., Meng S. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. *Anal. Chim. Acta* 2004, 519, 173-179.
38. Li F., Jiang H., Zhang S. An ion-imprinted silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a polysaccharide incorporated sol-gel process for selective separation of cadmium(II) from aqueous solution. *Talanta* 2007, 71, 1487-1493.
39. Li Z., Fan H., Zhang Y., Chen M., Yu Z., Cao X., et al. Cd(II)-imprinted polymer sorbents prepared by combination of surface imprinting technique with hydrothermal assisted sol-gel process for selective removal of cadmium(II) from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 703-710.
40. Gawin M., Konefal J., Trzewik B., Walas S., Tobiasz A., Mrowiec H., et al. Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2010, 80, 1305-1310.
41. Fathi M., Pourreza N., Purweis S. Determination of silver by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on naphthalene modified with dithizone. *J. Chin. Chem. Soc.* 2009, 56, 725.
42. de Torres A.G., Pavón J.M.C., Castellon E.R. Automated on-line separation-preconcentration system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and its application to mercury determination. *J. Anal. Atom. Spectr.* 1998, 13, 243-248.
43. Farha S., Badawy N., El-Bayaa A., Garamon S. The effect of chelating agent on the separation of some metal ions from binary mixture solution by cation-exchange resin. *Nature Sci.* 2010, 8, 16-25.
44. Buhani, Narsito, Nuryono, Kunarti E. Production of metal ion imprinted polymer from mercapto-silica through sol-gel process as selective adsorbent of cadmium. *Desalination* 2010, 251, 83-89.
45. Ciftci H. Separation and solid phase extraction method for the determination of cadmium in environmental samples. *Desalination* 2010, 263, 18-22.
46. Reddy Nagarjuna D., Reddy Vasudeva K., Reddy et al. Extractive Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Cadmium (II) In Medicinal Leaves Environmental and Biological Samples by using 3- methylthiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone (3-MTAT), *Adv. Appl. Sci. Res.* 2011, 2, 328.
47. Parikh K., Patel R., Patel K. New Spectrophotometric Method for Determination of Cadmium. *Journal of Chemistry.* 2009, 6, 496-500.